

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juni 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/048616 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C14C 3/16, 3/28

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn, Patentanwälte, Theodor-
Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013204

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. November 2003 (25.11.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 55 095.6 26. November 2002 (26.11.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÜFFER, Stephan
[DE/DE]; Bauernwiesenstr. 21, 67063 Ludwigshafen
(DE). SCHROEDER, Stefan [DE/DE]; Untergasse 48,
67271 Neuleiningen (DE). CARLE, Jürgen [DE/DE]; An
der Bleiche 17, 67071 Ludwigshafen (DE). RÄDLER,
Thorsten [DE/DE]; Georg-Büchner-Str. 31, 67061 Lud-
wigshafen (DE). BACH, Volker [DE/DE]; Lincolnstr.
24, 67434 Neustadt (DE). TAEGER, Tilman, Lüdecke
[DE/DE]; Breslauer Str. 35, 64342 Seeheim-Jugenheim
(DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A LEATHER SEMI-FINISHED PRODUCT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES LEDER-HALBFABRIKATES

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a leather semi-finished product from the skin of an animal by pre-tanning using a chromium-free tanning agent and a clay mineral which, after being stirred for 30 minutes in water at 50 °C at a rotational speed of between 5 and 25 m/s, has a number-average particle diameter of less than 2 µm or a bimodal size distribution, a first fine-particle fraction having a number-average particle diameter of less than 0.5 µm and a second, coarser fraction having a number-average particle diameter of less than 5 µm, respectively according to the determination method in accordance with ISO 13320-1, by combined laser light diffraction and light scattering, the proportion of the first, fine-particle fraction amounting to between 10 and 90 wt. %, and then by drying the pretanned animal skin such that it has a water content of between 5 and 45 % in relation to the total weight of the leather semi-finished product.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Leder-Halbfabrikates aus einer Tierhaut durch Vorerbung unter Verwendung eines chromfreien Gerbstoffes und eines Tonminerals, das nach 30-minütigem Rühren in Wasser bei 50°C mit einer Rotorumlaufgeschwindigkeit im Bereich von 5 bis 25 m/s einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, größeren Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm ist, jeweils nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweist und Trocknen der vorgeerbten Tierhaut auf einen Wassergehalt von 5 bis 45%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Leder-Halbfabrikates.

WO 2004/048616 A1

Verfahren zur Herstellung eines Leder-Halbfabrikates

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Leder-Halbfabrikates.

- 10 In der Lederindustrie muss die leicht verderbliche Rohware, die Tierhaut, in einen biologisch und mechanisch stabilisierten Zustand übergeführt werden, um lager- und transportfähig zu werden. Hierfür werden Leder-Halbfabrikate durch Vorgerbung in der Regel nach den folgenden zwei, grundsätzlich verschiedenen Verfahren hergestellt:
Zum einen durch Vorgerbung mit chromhaltigen Gerbstoffen zum sogenannten wet blue-
15 Halbfabrikat und zum anderen durch chromfreie Vorgerbung zum sogenannten wet white-Halbfabrikat.

- Leder-Halbfabrikate können in feuchtem Zustand mit Bioziden versetzt werden und dann, sofern während Transport und Lagerung eine Maximaltemperatur von 25°C nicht
20 überschritten wird, bis zu ca. 1 Jahr lang gelagert werden.

- Wet blue-Halbfabrikate haben den Nachteil, dass sie bereits chromhaltig sind, d.h. dass eine Weiterverarbeitung zu einem chromfreien Leder nicht möglich ist und die Abfälle aus der Weiterverarbeitung, zum Beispiel dem Falzen, aufwändig aufgearbeitet bzw. deponiert
25 werden müssen. Darüber hinaus kann ihr Wassergehalt nicht unter einen Wert von etwa 40 bis 80 Gew.-% reduziert werden, da sich beim Trocknen auf niedrigere Wassergehalte das Hautbild irreversibel verändert: Falten werden fixiert, spätere Färbeversuche führen zu einem unegaligen Erscheinungsbild, d.h. die Qualität wird durch Trocknungsversuche auf niedrigere Wassergehalte irreversibel verschlechtert. Eine Rückweichung ist ohne
30 Qualitätsminderung nicht möglich.

- Wet white-Halbfabrikate haben demgegenüber den Vorteil, dass sie nicht mit dem Schwermetall Chrom belastet sind, sie sind jedoch überaus anfällig auf Befall von Mikroorganismen, insbesondere von Schimmelpilzen, und gelten daher als praktisch nicht
35 transportierbar.

Wet white-Halbfabrikate können darüber hinaus praktisch nicht auf einen Wassergehalt unterhalb von etwa 40 bis 80 Gew.-% getrocknet werden, da sie hornartig austrocknen unter Faserverklebung und eine Rückweichung somit unmöglich ist.

- 5 Bekannte Leder-Halbfabrikate müssen unter Zusatz von Bioziden biologisch stabilisiert werden. Der Einsatz von Bioziden, die zur Stabilisierung der Leder-Halbfabrikate bislang notwendig waren, ist jedoch abgesehen von ihrem Preis, nicht unproblematisch, da Biozide zum Teil auch für den Menschen toxisch, sensibilisierend oder allergen wirken können und/oder toxikologisch bedenkliche Stoffe, insbesondere Formaldehyd, abspalten.

10

- Das Hauptproblem in Verbindung mit bekannten Leder-Halbfabrikaten ist somit, dass ein gewisser Wasseranteil nicht unterschritten werden darf, wenn die Qualität des in den nachfolgenden Verfahrensschritten herzustellenden Leders nicht beeinträchtigt werden soll. Andererseits führt jedoch dieser noch relativ hohe Wassergehalt zu entsprechend hohen Transportkosten und insbesondere zu einer eingeschränkten Transport- und Lagerfähigkeit, da derartige Leder-Halbfabrikate ideale Nährböden für Mikroorganismen sind.

15

- Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Verfahren zur Herstellung von Halbfabrikaten zu entwickeln, die diesen gegenläufigen Anforderungen gerecht werden, d.h. den Wassergehalt in einen Bereich senken, in dem kein Befall durch Mikroorganismen mehr droht und gleichzeitig die Qualität des Leder-Halbfabrikates nicht beeinträchtigt wird.

20

- Die EP-B 0 281 486 beschreibt ein Verfahren zur biologischen Stabilisierung von gepickelten Blößen, wonach ein Rest-Wassergehalt von nur etwa 20 Gew.-% erreicht werden kann, indem Wasser durch eine Substanz ausgewählt aus der Gruppe der Polyalkohole, der Kondensate von Fettalkoholen mit Ethylenoxid und der Kondensate von Alkylphenolen mit Ethylenoxid ersetzt wird. Dieses Verfahren hat jedoch den wesentlichen Nachteil, dass zur Stabilisierung des Halbfabrikates Substanzen mit oberflächenaktiven Eigenschaften eingebracht werden, die den Grundcharakter des Halbfabrikates festlegen und sich auf nachfolgende Gerbschritte, beispielsweise durch Beeinflussung der Fettverteilung, negativ auswirken. Darüber hinaus weisen derartige Halbfabrikate eine relativ niedrige Schrumpftemperatur im Bereich von etwa 50°C auf.

25

30

35

- Es war Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines biologisch stabilen Leder-Halbfabrikates zur Verfügung zu stellen, das umweltfreundlich ist, die Qualität des

Halbfabrikates und daraus hergestellter Endprodukte nicht beeinträchtigt und keinerlei Einschränkungen in der weiteren Verarbeitung vorgibt.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines Leder-Halbfabrikates aus einer Tierhaut durch Vorgerbung mit einem chromfreien Gerbstoff gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zur Vorgerbung zusätzlich ein Tonmineral einsetzt, das nach 30-minütigem Rühren in Wasser bei 50°C mit einer Rotorumlaufgeschwindigkeit im Bereich von 5 bis 25 m/s einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm ist, jeweils nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweist, und dass man die vorgegerbte Tierhaut auf einen Wassergehalt von 5 bis 45%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Leder-Halbfabrikates, trocknet.

Es wurde überraschend gefunden, dass Leder-Halbfabrikate, unter Verwendung von feinteiligen Tonmineralen, mit den oben definierten Teilchendurchmessern vorgegerbt werden, locker, faserisoliert aufdunkeln und nach der Trocknung problemlos mit reinem Wasser ohne Zusätze rückweichbar sind.

Tonminerale, die nach 30-minütigem Rühren in Wasser bei 50°C mit einer Rotorumlaufgeschwindigkeit im Bereich von 5 bis 25 m/s einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweisen, sind als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen aus der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 102 37 259 bekannt.

Tonminerale mit den oben definierten Teilchengrößen bilden stabile Formulierungen für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung, die verbesserte Eigenschaften des damit erhaltenen Leders gewährleisten.

Für die Delaminierung zur Bestimmung des zahlenmittleren Teilchendurchmessers ist eine Behandlung mit einer ausreichenden Menge, in der Regel etwa 950 ml Wasser bezogen auf

50 g des Tonminerals bei 50°C und kräftigem Rühren, mit einer Rotorumlaufgeschwindigkeit im Bereich von 5 bis 25 m/s, bevorzugt von 10 bis 20 m/s, 30 Minuten lang erforderlich, wobei das Tonmineral im Wasser dispergiert wird. Hierfür kann beispielsweise ein Rotor-Stator-Ultraturrax[®]-Mischer der Fa. IKA eingesetzt werden.
5 Durch diese Behandlung soll sichergestellt werden, dass das Tonmineral solange delaminiert wird, bis sich die Teilchengröße nicht mehr verändert.

Die Bestimmung der Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilung erfolgte gemäß ISO 13320-1 durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung mit einem Analysegerät
10 der Firma Malvern, Typ Malvern 2000.

Es wird angenommen, dass für die Wirkung der Tonminerale mit den oben definierten Teilchengrößen die Wechselwirkung derselben mit den Kollagenketten der Haut wesentlich ist. Diese Wechselwirkung ist beispielsweise über Wasserstoffbrücken
15 zwischen Kollagen und den Oberflächen-Hydroxylgruppen der Tonminerale möglich. Es wurde überraschend gefunden, dass Tonminerale mit den definierten Teilchengrößen irreversibel in die Haut eingelagert werden.

Tonminerale sind Verwitterungsprodukte aus primären Alumosilikaten, das heißt aus
20 Verbindungen mit unterschiedlichen Anteilen an Aluminiumoxid und Siliciumdioxid. Silicium ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, während Aluminium in oktaedrischer Koordination vorliegt. Tonminerale gehören weitaus überwiegend zu den Phyllosilikaten auch als Schichtsilikate oder Blattsilikate bezeichnet, in einigen Fällen aber auch zu den Band-Silikaten (vgl. Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, 1995, Seite 4651
25 und 4652).

Für die erfindungsgemäßen Formulierungen ist es besonders vorteilhaft, wenn das Tonmineral ein Phyllosilikat ist. Bevorzugt kann das Phyllosilikat ein Kaolinit, Muscovit, Montmorillonit, Smektit, Saponit, Vermiculit, Hallosit oder Bentonit, insbesondere ein
30 Hectorit oder eine organisch modifizierte Variante derselben, sein.

Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn man die Tonminerale vor oder während des Einsatzes derselben als Gerbstoffe mit Substanzen versetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, mit dem Tonmineral starke
35 Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, insbesondere mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten, Alkoholen, Polyolen, Propylencarbonat, organischen Amiden,

Urethanen, Sacchariden oder Derivaten von Sacchariden, insbesondere Nitrozellulose, Sulfitzellulose oder Ethylhexylzellulose. Durch diese Behandlung wird unter anderem die Delaminierung des Tonminerals, insbesondere Schichtsilikats, unterstützt.

- 5 Zusätzlich zum Tonmineral wird für die Vorgerbung ein chromfreier Gerbstoff eingesetzt, bevorzugt ein Aldehydgerbstoff, ein Isocyanat, ein Aluminiumsalz, ein Oxazolidin oder Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid.

10 Bevorzugt werden Tonminerale eingesetzt, die einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1 µm aufweisen.

15 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die unter Verwendung eines feinteiligen Tonminerals vorgegerbten Tierhäute auf einen Wassergehalt von 5 bis 45%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Leder-Halbfabrikates, getrocknet, bevorzugt auf einen Wassergehalt im Bereich von 15 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Leder-Halbfabrikates.

20 Indem der Wassergehalt auf einen Wert unterhalb von 45 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 35 Gew.-%, eingestellt wird, wird ein Zustand der vorgegerbten Tierhaut erreicht, der biologisch weitgehend stabil ist und dennoch problemlos rückgeweicht werden kann, ohne Beeinträchtigung der Qualität der daraus hergestellten Endprodukte.

25 Der Trocknungsschritt ist bezüglich der Verfahrensbedingungen grundsätzlich nicht eingeschränkt: getrocknet werden kann bei Umgebungstemperatur und -druck, unter Vakuum und/oder erhöhter Temperatur, bevorzugt durch Spanntrocknung. Durch Spanntrocknung werden weitgehend ebene, somit gut stapelbare Halbfabrikate erhalten.

30 Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Verfahren den weiteren Bearbeitungsschritt auf, dass man das getrocknete Leder-Halbfabrikat durch Behandeln mit Wasser oder der wässrigen Lösung eines Gerberei-Hilfsmittels, insbesondere einem amphoteren bzw. kationischen Polymer, bevorzugt durch Besprühen, auf einen Wassergehalt im Bereich von 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Leder-Halbfabrikates, rückweicht.

35 Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist durch die Saugfähigkeit des weitgehend getrockneten Leder-Halbfabrikates bedingt: so werden wässrige Lösungen schwach Haut-affiner Gerberei-Hilfsmittel physikalisch aufgenommen und gleichmäßig in

innere Hautbereiche transportiert und verteilt, was bislang aufgrund des vergleichsweise geringen chemischen Potentials beim Arbeiten in einer wässrigen Flotte zu unbefriedigenden Ergebnissen geführt hat. Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Leder-Halbfabrikat kann somit in einem weiteren Bearbeitungsschritt mit der wässrigen Lösung eines Gerberei-Hilfsmittels befeuchtet werden, das über physikalische Kräfte, insbesondere Osmose, in das Leder-Halbfabrikat aufgenommen wird, bevorzugt meist wässrigen Lösungen von Proteinen, insbesondere Protein-Hydrolysaten oder Polymeren. Dies kann vorteilhaft gleichzeitig mit dem Schritt der Rückweichung durch Aufsprühen oder Tauchen erfolgen.

Erfindungsgemäß wird somit ein Leder-Halbfabrikat zur Verfügung gestellt, das in Bezug auf die weitere Verarbeitung zu Endprodukten völlig offen ist. Bis zur Stufe des Leder-Halbfabrikates kann chromfrei gearbeitet werden, wobei die weitere Bearbeitung sowohl chromfrei als auch durch Chromgerbung möglich ist. Das Leder-Halbfabrikat kann sowohl vor dem Trocknen als auch nach dem Rückweichen gefalzt werden, wobei stets chromfreie Falzspäne anfallen. Der Abfall beim Falzen, der bis zu 30% des dem Falzen zugeführten Materials betragen kann, ist unproblematisch, weil chromfrei, muss also nicht als Sondermüll entsorgt werden, sondern kann im Gegenteil als Dünger einer stofflichen Verwertung zugeführt werden.

Ein weiterer Vorteil ist, dass Hautfehler bzw. qualitätsbeeinträchtigende Abnormitäten der Haut auf den getrockneten Halbfabrikaten im Sinne der Fehlererkennung besser beobachtbar sind und somit die Sortierung hinsichtlich der Hautqualität einfacher, schneller und mit verbesserter Reproduzierbarkeit durchgeführt werden kann. Ein weiterer Vorteil ist der reduzierte Wasseranteil, der zu offensichtlichen ökonomischen Vorteilen bezüglich des Transports und der Lagerung führt.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

Vergleichsbeispiel V0 und Beispiele B1 bis B5

Die im Folgenden unter ihren Markennamen aufgeführten Handelstypen sind Produkte der BASF AG, Ludwigshafen.

Vergleichsbeispiel V0:

5 Auf eine Stärke von 3 mm gespaltene Kernstücke gepickelter Rinderhälften wurden bei einem pH-Wert von 2,8 - 3,0 und Raumtemperatur nacheinander mit 3% Relugan® GT 24, eine Glutardialdehyd-Lösung, 60 Minuten lang und anschließend mit 3% eines 50%igen, flüssigen Sulfongerbstoffes behandelt. Nach einer Walkzeit von 90 Minuten wurde mit einer 2:1-Mischung aus Tamol® NA und Natriumformiat auf pH 3,8 bis 4,0 abgestumpft.

10 **Beispiele B1 bis B5:**

Abweichend von der unter V0 beschriebenen Vorgerbung wurden den Flotten zusammen mit der Glutardialdehyd-Lösung bzw. unmittelbar nach der Zudosierung jeweils 2 Gew.-%, bezogen auf das Pickelgewicht, der nachfolgend aufgeführten Tonminerale zugesetzt.

15 Die morphologischen Kenngrößen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt. Die mittlere Teilchengröße der Tonminerale wurde durch Laserbeugung/Lichtstreuung an frisch bereiteten Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von jeweils 5% nach ISO 13320-1 bestimmt.

20 Flottenauszehrung und Falzbarkeit wurden visuell nach einer Notenskala von 1 bis 5 beurteilt. Die Schrumpftemperatur wurde nach DIN 53336 bestimmt, die in folgenden Punkten, wie nachstehend aufgeführt, modifiziert wurde:

- 25 Punkt 4.1: Die Probestücke hatten die Abmessungen 3 cm · 1 cm, die Dicke wurde nicht bestimmt;
- Punkt 4.2: es wurde nur eine anstelle von 2 Proben pro Ledermuster geprüft;
- Punkt 6: entfiel;
- Punkt 7: die Trocknung im Vakuum-Exsikkator entfiel und
- 30 Punkt 8: bei Rückgang des Zeigers wurde die Schrumpfungstemperatur abgelesen.

Tabelle 1:

	Silikat/Typ	Mittlere Teilchen- größe [μm]	Flotten- auszehrung [Note 1-5]	Falzbarkeit [Note 1 – 5]	Schrumpf- temperatur [°C]
Vergleichs- beispiel, V0	-	-	3	3	76
Beispiel B1	Kaolin	2,3	3,5	3	77
Beispiel B2	Montmorillonit	1,3	2	2,5	78
Beispiel B3	Bentonit	1,1	2	2,0	81
Beispiel B4	Muscovit	1,8	2,5	1,5	79
Beispiel B5	Montmorillonit	0,6	1,5	1	82

- 5 Die Tabelle zeigt überwiegend verbesserte Werte in der Flottenauszehrung, Falzbarkeit und Schrumpftemperatur für die Beispiele B1 bis B5, bezogen auf das Vergleichsbeispiel V0.

- 10 Die nach V0 bzw. B1 bis B5 erhaltenen Halbfabrikate wurden getrocknet und anschließend nachgegerbt. Hierzu wurden die nach dem Vergleichsbeispiel V0 und den Beispielen B1 bis B5 erhaltenen Häute abgewalkt, auf 1,5 bis 1,7 mm gefalzt und in je vier gleichgroße Streifen zu je etwa 1 kg geschnitten.

- 15 In den nachfolgend mit dem Buchstaben a gekennzeichneten Vergleichsversuchen wurde je ein Streifen in feuchtem Zustand belassen, d.h. über Nacht auf Bock gelegt und anschließend mit den anderen Streifen der entsprechenden Versuchsreihe weiter verarbeitet.

- 20 In den mit dem Buchstaben b gekennzeichneten Versuchen wurde je ein Streifen an der Luft bei 25°C getrocknet, in den mit dem Buchstaben c gekennzeichneten Versuchen wurde je ein Streifen mit Klammern auf einem Rahmen fixiert bzw. gespannt und bei 45°C im Luftstrom getrocknet. Schließlich wurde in den mit dem Buchstaben d gekennzeichneten Beispielen je ein Streifen in einem Vakuumtrockner 10 Minuten lang bei

45°C und 80 mbar getrocknet. Das Restwasser wurde mit einem Feuchtigkeitsmeßgerät Typ Aqua-Boy® LMIII der Fa. Schröder Prüfmaschinen KG, Weinheim bestimmt.

5 Zur Beurteilung der Qualität der getrockneten Halbfabrikate wurden dieselben einer Nachgerbung in Richtung Möbelleder unterworfen.

10 Die vorgegebenen und getrockneten Hautstreifen wurden 3 Minuten lang in einem Faß zusammen mit, bezogen auf das Trockengewicht, 300% Wasser, gewalkt. Das Rückweichverhalten wurde durch eine Notenskala von 1 bis 5 beurteilt, wobei eine gute Benotung anzeigt, dass eine geschmeidige, saugfähige Haut ohne weitere mechanische Behandlung erhalten wurde. Note 5 zeigt eine irreversible Verhornung des Gewebes an.

15 Das Faserbild der Fleischseite wurde nach einer Notenskala von 1 bis 5 bewertet. Note 5 steht auch hier für eine inhomogene Fasermorphologie mit einem hohen Anteil an Faserverklebungen.

20 Für die Nachgerbung wurden 20% Relugan® SI dosiert und bei 30°C 10 Minuten lang gewalkt, anschließend 20% Densodrin® PS, das man über weitere 90 Minuten einwirken ließ. Des Weiteren wurden 8% Basyntan® SW und 4% Luganil® Braun NGB verwendet. Es folgte eine Absäuerung auf pH 3,6 mit 3% Ameisensäure über 30 Minuten. Die Versuchsstreifen der a-Serien wurden mit auf etwa 50% reduzierten Mengen an Chemikalien in Gerberei-Hilfsmitteln versetzt.

25 Die Leder wurden 2 x mit 500% Wasser gewaschen, abgewelkt, an der Luft getrocknet und gestollt. Die Bewertung der Leder hinsichtlich der Qualitätseigenschaften Fülle, Egalität und Narbenfestigkeit erfolgte nach einer Notenskala von 1 bis 5. Die Zugfestigkeit wurde nach DIN 53328 bestimmt.

Tabelle 2:

	Wasser- gehalt [%]	Faserbild (Fleisch- seite trocken)	Rück- weichung [Note 1-5]	Fülle [Note 1-5]	Egalität [Note 1-5]	Zug- Festig- keit [N]	Narben- festig- keit [Note 1-5]
V0a	56	-	-	3,5	3	226	3,5
V0b	27	5	5	-	-	-	-
V0c	25	5	5	-	-	-	-
V0d	28	5	5	-	-	-	-
V1a	54	-	-	3	2	240	3
B1b	24	2,5	2	2,5	2	232	2,5
B1c	25	2	3	2,5	1,5	230	2
B1d	21	2,5	3,5	3	2	239	3
V2a	58	-	-	2,5	2,5	256	2
B2b	23	2	2	1,5	2	251	2
B2c	23	2	1,5	1,5	1,5	230	2
B2d	22	3	2	2	2,5	248	2,5
V3a	60	-	-	2	2	243	2,5
B3b	25	2	2	2	2	234	2
B3c	24	1,5	2	1,5	1,5	228	2
B3d	21	2,5	2,5	2	2	230	3
V4a	57	-	-	1,5	2	274	1,5
B4b	26	1	2	1,5	1,5	265	2
B4c	23	1	1	2	1	260	1
B4d	23	2	1,5	2	1,5	268	1,5
V5a	56	-	-	1	2	269	2,5
B5b	22	1,5	1	1,5	1,5	274	2
B5c	24	2	1	1	1	267	1,5
B5d	21	2,5	1,5	2	1	276	1,5

- 5 Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, dass in den Vergleichsversuchen V0b bis V0d die Trocknung zu einer extremen Qualitätsverschlechterung im Faserbild der Fleischseite und

zur Faserverklebung bei der Rückweichung führte. Aus den getrockneten Versuchsstreifen der Serie V0 konnten keine Leder-Endprodukte erhalten werden.

- 5 Der Vergleich der a-Serien (ohne Trocknung) mit den getrockneten Versuchsstreifen der Serien b bis d zeigt überwiegend eine Verbesserung der Qualitätsmerkmale Fülle, Egalität, Narbenfestigkeit und Zugfestigkeit der nachgegerbten Endprodukte.

10 **Beispiele 6 bis 9: Nachgerbung mit chromhaltigen Gerbstoffen in Richtung Schuhleder**

Vier gepickelte Rinderhälften mit der Spaltstärke 3,0 mm wurden nach dem vorstehend unter Vergleichsbeispiel V0 beschriebenen wet white-Standardverfahren in das entsprechende Halbfabrikat übergeführt.

15

In Vergleichsbeispiel V6 enthielt die Gerbflotte kein Tonmineral, wogegen in den Beispielen 7 bis 9 je 2,5% Montmorillonit-Pulver, entsprechend Beispiel B5, eingesetzt wurde.

20

Die vorgegerbten Häute wurden nach dem Abwelken auf 1,6 bis 1,8 mm gefalzt. Die Häute aus Beispiel B8 und B9 wurden über Nacht auf einem Spannrahmen bei 45°C getrocknet und die Häute aus dem Vergleichsbeispiel V6 und dem Beispiel B7 wurden dagegen bis zur Weiterverarbeitung vor der Austrocknung geschützt.

25

Die Rückweichung erfolgte in Beispiel B8 durch Tauchen mit Wasser (150%) in einer entsprechenden Wanne. In Beispiel B9 wurde die Haut durch Besprühen mit einer 20%igen Lösung eines aus Lederabfällen gewonnenen Proteinhydrolysates geweicht und anschließend 2 Stunden über Bock gelegt.

30

Die Weiterverarbeitung der Hälften erfolgte anschließend in je einem Faß zusammen mit 150% Wasser, bezogen auf das Falzgewicht, ca. 0,3% Ameisensäure, auf einen pH von 3,2 bis 3,5 und 5% Chromitan[®] B, wobei die Leder bei 30°C 90 Minuten lang im Faß gewalkt wurden. Anschließend wurde mit Natriumbicarbonat auf pH 3,9 bis 4,1 abgestumpft, nach dem Wechsel der Flotte (100%) bei 25 bis 35°C 1% des Farbstoffes Luganil[®] Braun
35 zudosiert und 10 Minuten lang gewalkt.

Danach wurden 3% Polymergerbstoff Relugan® RV, 5% Sulfongerbstoff Basyntan® DLX und 2% Harzgerbstoff Relugan® DLF zugegeben und erneut 20 Minuten bei 10 Umdrehungen pro Minute im Faß gewalkt. Des Weiteren wurde die Haut über 40 Minuten mit 3% Vegetabilgerbstoff Mimosa®, gefolgt von weiteren 2% des Farbstoffes Mimosa® über 40 Minuten behandelt.

Es wurde mit Ameisensäure auf pH 3,6 bis 3,8 abgesäuert. Nach 20 Minuten wurde die Flotte abgelassen und mit 200% Wasser gewaschen. Zuletzt wurden in 100% Wasser bei 50°C 5% Lipodermlicker® CMG und 2% Lipodermlicker® PN dosiert. Nach einer Walkzeit von 45 Minuten wurde mit 1% Ameisensäure abgesäuert.

Die gewaschenen Leder wurden abgewelkt, getrocknet und gestollt und nach den in der nachfolgenden Tabelle 3 aufgeführten Qualitätsmerkmalen beurteilt.

Die Chrom-Auszehrung (in %) bezieht sich auf die jeweils angebotene Chrommenge. Die Chromkonzentration der Flotten wurde titrimetisch bestimmt. Die Flotten-Auszehrung bezieht sich auf Stoffe, die in weiteren Schritten der Nachgerbung eingesetzt werden, insbesondere Harzgerbstoffe, Fettungsmittel oder Farbstoffe, wobei jeweils nach der Färbung und Fettung Proben gezogen und visuell beurteilt wurden.

Tabelle 3:

	Cr-Aus- zehrung [%]	Flotten- Aus- zehrung	Fülle	Narben- festig- keit	Weich- heit	Zug- Festig- keit* [N]	Stich- ausreiss- kraft ** [N]	Egalität	Narben- bild
V6	82	3	3	2,5	2,5	298	231	3	3
B7	89	2	1,5	1,5	2	323	248	2,5	2
B8	91	1,5	2	2	1	309	256	1,5	2
B9	93	1,5	1,5	2	1,5	318	253	1,5	1,5

Die Tabelle zeigt, dass in den Beispielen B7 bis B9 sämtliche Ledereigenschaften gegenüber dem Vergleichsbeispiel V6 verbessert sind und darüber hinaus die Flottenauszehrung ebenfalls verbessert ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Leder-Halbfabrikates aus einer Tierhaut durch
5 Vorgerbung mit einem chromfreien Gerbstoff, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Vorgerbung zusätzlich ein Tonmineral einsetzt, das nach 30-minütigem Rühren in Wasser bei 50°C mit einer Rotorumlaufgeschwindigkeit im Bereich von 5 bis 25 m/s einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren
10 zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, größeren Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm ist, jeweils nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweist, und dass man die
15 vorgegerbte Tierhaut auf einen Wassergehalt von 5 bis 45%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Leder-Halbfabrikates, trocknet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den chromfreien Gerbstoff für die Vorgerbung aus der nachstehend Aufzählung auswählt:
20 Aldehydgerbstoffe, insbesondere Glutaraldehyd, Isocyanate, Aluminiumsalze, Oxazolidine oder Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die vorgegerbte Tierhaut auf einen Wassergehalt von 15 bis 35%, bezogen auf das
25 Gesamtgewicht des Leder-Halbfabrikates, trocknet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Tonmineral mit einem zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1 µm einsetzt.
30
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Tonmineral vor oder während des Einsatzes desselben in der Vorgerbung mit Substanzen versetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, mit dem Tonmineral starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, insbesondere mit
35 Harnstoff oder Harnstoffderivaten, Alkoholen, Polyolen, Propylencarbonat, organischen Amiden, Urethanen, Sacchariden oder Derivaten von Sacchariden, insbesondere Nitrozellulose, Sulfizellulose oder Ethylhexylzellulose.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Tonmineral ein Phyllosilikat ist.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Phyllosilikat ein Kaolinit, Muscovit, Montmorillonit, Smektit, Saponit, Vermiculit, Hallosit oder Bentonit, insbesondere ein Hectorit, oder eine organisch modifizierte Variante derselben, ist.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Trocknen bei Umgebungstemperatur und -druck, unter Vakuum und/oder erhöhter Temperatur, bevorzugt durch Spanntrocknen, durchführt.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es den weiteren Verfahrensschritt aufweist, dass man das Leder-Halbfabrikat mit der wässrigen Lösung eines Gerberei-Hilfsmittels befeuchtet, das über physikalische Kräfte, insbesondere Osmose, in das Leder-Halbfabrikat aufgenommen wird, bevorzugt mit der wässrigen Lösung eines Proteinhydrolysates.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es den weiteren Bearbeitungsschritt aufweist, dass man das getrocknete Leder-Halbfabrikat durch Behandeln mit Wasser oder mit der wässrigen Lösung oder Suspension eines Gerberei-Hilfsmittels, beispielsweise eines amphoteren oder kationischen Polymers, bevorzugt durch Besprühen, auf einen Wassergehalt im Bereich von 50 bis 80%,
25 bezogen auf das Gesamtgewicht des Leder-Halbfabrikats, rückweicht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C14C3/16 C14C3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 27 32 217 A (HENKEL KGAA) 1 February 1979 (1979-02-01) page 6, paragraph 5 examples 1,6	1-17
A	GB 568 180 A (ICI LTD) 22 March 1945 (1945-03-22) page 1, line 41 -page 3, line 41 examples I,VI -/--	1-17



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2004

Date of mailing of the international search report

22/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13204

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>LAKSHMIARAYANA Y ET AL: "A novel water dispersible bentonite-acrylic graft copolymer as a filler cum retanning agent" JOURNAL OF THE AMERICAN LEATHER CHEMISTS ASSOCIATION, AMERICAN LEATHER CHEMISTS ASSOCIATION, EASTON, PA, US, vol. 97, no. 1, 2002, pages 14-22, XP009020542 ISSN: 0002-9726 the whole document</p> <p>----</p>	1-17
A	<p>EP 0 281 486 A (CENTRE TECHN CUIR CHAUSSURE) 7 September 1988 (1988-09-07) cited in the application page 3, line 12 -page 4, line 52 examples 4,6</p> <p>-----</p>	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13204

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2732217	A	01-02-1979	DE 2732217 A1	01-02-1979
			AR 218073 A1	15-05-1980
			AT 355706 B	25-03-1980
			AT 510078 A	15-08-1979
			AU 519847 B2	24-12-1981
			AU 3803478 A	17-01-1980
			BR 7803010 A	08-05-1979
			CA 1103408 A1	23-06-1981
			CS 207632 B2	31-08-1981
			ES 471773 A1	01-10-1979
			FR 2397459 A1	09-02-1979
			GB 1603720 A	25-11-1981
			HR 930664 B1	30-04-1996
			HU 178566 B	28-05-1982
			IN 151252 A1	19-03-1983
			IT 1097007 B	26-08-1985
			JP 1365147 C	26-02-1987
			JP 54020102 A	15-02-1979
			JP 61029400 B	07-07-1986
			NZ 187864 A	16-03-1981
			PL 208384 A1	12-03-1979
			SI 7811639 A8	29-02-1996
			SU 912048 A3	07-03-1982
			TR 19873 A	03-04-1980
			US 4272242 A	09-06-1981
			YU 163978 A1	31-10-1983
			ZA 7804029 A	25-07-1979
GB 568180	A	22-03-1945	NONE	
EP 0281486	A	07-09-1988	FR 2610643 A1	12-08-1988
			AT 61634 T	15-03-1991
			AU 613338 B2	01-08-1991
			AU 1148488 A	18-08-1988
			BR 8800542 A	27-09-1988
			CA 1299822 C	05-05-1992
			DE 3861976 D1	18-04-1991
			EP 0281486 A1	07-09-1988
			GR 3001981 T3	23-11-1992
			IN 172177 A1	24-04-1993
			JP 63202700 A	22-08-1988
			KR 9611115 B1	20-08-1996
			MX 170629 B	02-09-1993
			NZ 223463 A	21-12-1989
			PT 86747 A ,B	01-03-1988
			ZA 8800692 A	02-08-1988

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C14C3/16 C14C3/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C14C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 27 32 217 A (HENKEL KGAA) 1. Februar 1979 (1979-02-01) Seite 6, Absatz 5 Beispiele 1,6	1-17
A	GB 568 180 A (ICI LTD) 22. März 1945 (1945-03-22) Seite 1, Zeile 41 -Seite 3, Zeile 41 Beispiele I,VI -/--	1-17

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/04/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	LAKSHMIARAYANA Y ET AL: "A novel water dispersible bentonite-acrylic graft copolymer as a filler cum retanning agent" JOURNAL OF THE AMERICAN LEATHER CHEMISTS ASSOCIATION, AMERICAN LEATHER CHEMISTS ASSOCIATION, EASTON, PA, US, Bd. 97, Nr. 1, 2002, Seiten 14-22, XP009020542 ISSN: 0002-9726 das ganze Dokument	1-17
A	EP 0 281 486 A (CENTRE TECHN CUIR CHAUSSURE) 7. September 1988 (1988-09-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 12 -Seite 4, Zeile 52 Beispiele 4,6	1-17

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13204

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2732217	A	01-02-1979	DE 2732217 A1	01-02-1979
			AR 218073 A1	15-05-1980
			AT 355706 B	25-03-1980
			AT 510078 A	15-08-1979
			AU 519847 B2	24-12-1981
			AU 3803478 A	17-01-1980
			BR 7803010 A	08-05-1979
			CA 1103408 A1	23-06-1981
			CS 207632 B2	31-08-1981
			ES 471773 A1	01-10-1979
			FR 2397459 A1	09-02-1979
			GB 1603720 A	25-11-1981
			HR 930664 B1	30-04-1996
			HU 178566 B	28-05-1982
			IN 151252 A1	19-03-1983
			IT 1097007 B	26-08-1985
			JP 1365147 C	26-02-1987
			JP 54020102 A	15-02-1979
			JP 61029400 B	07-07-1986
			NZ 187864 A	16-03-1981
			PL 208384 A1	12-03-1979
			SI 7811639 A8	29-02-1996
			SU 912048 A3	07-03-1982
			TR 19873 A	03-04-1980
			US 4272242 A	09-06-1981
			YU 163978 A1	31-10-1983
			ZA 7804029 A	25-07-1979
<hr/>				
GB 568180	A	22-03-1945	KEINE	
<hr/>				
EP 0281486	A	07-09-1988	FR 2610643 A1	12-08-1988
			AT 61634 T	15-03-1991
			AU 613338 B2	01-08-1991
			AU 1148488 A	18-08-1988
			BR 8800542 A	27-09-1988
			CA 1299822 C	05-05-1992
			DE 3861976 D1	18-04-1991
			EP 0281486 A1	07-09-1988
			GR 3001981 T3	23-11-1992
			IN 172177 A1	24-04-1993
			JP 63202700 A	22-08-1988
			KR 9611115 B1	20-08-1996
			MX 170629 B	02-09-1993
			NZ 223463 A	21-12-1989
			PT 86747 A ,B	01-03-1988
			ZA 8800692 A	02-08-1988
<hr/>				